

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-000052

(43)Date of publication of application : 06.01.1986

(51)Int.Cl.

C07C103/60

C07C102/06

(21)Application number : 59-117905

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1984

(72)Inventor : MURASHIGE YOSHIO
FUJIMOTO JUNKO

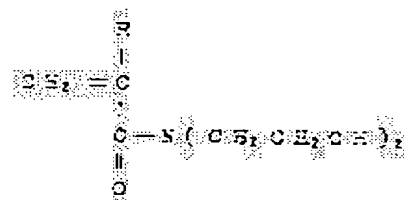
(54) NOVEL ACRYLAMIDE DERIVATIVE AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: An N,N-di-(2-hydroxyethyl)acrylamide or N,N-di-(2-hydroxyethyl)methacrylamide shown by the formula (R is H or methyl).

USE: A monomer for preparing a polymer having blood coagulation hindering properties. The prepared polymer is used as a cleaner for waste water, an anticoagulant, or an agent for making the surface of a tool to examine blood hydrophilic.

PREPARATION: A 1W22C alkyl(meth)acrylate or (meth)acrylic acid is reacted with diethanolamine approximately at room temperature, to give a compound shown by the formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 昭61-52

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月6日

C 07 C 103/60
102/067144-4H
8519-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 新規アクリルアミド誘導体及びその製造法

⑯ 特 願 昭59-117905

⑰ 出 願 昭59(1984)6月8日

⑱ 発 明 者 村 重 義 雄 大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 発 明 者 藤 本 順 子 大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内

⑳ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 吉澤 敏夫

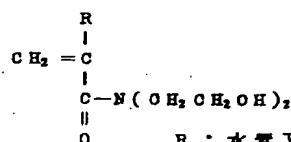
明 細 書

1. 発明の名称

新規アクリルアミド誘導体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式



R: 水素又はメチル基

で示される N, N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド又は N, N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド。

- (2) 炭素数 1~22 のアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリル酸及びメタクリル酸の少くとも 1 種とジエタノールアミンとを反応させることを特徴とする N, N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミドもしくは N, N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミドの製造法。

- (3) アルキル(メタ)アクリレートもしくは

(メタ)アクリル酸に対するジエタノールアミンのモル比を 1 以下として反応させることを特徴とする特許請求範囲第 2 項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

本発明は高分子界面活性剤、抗血液凝固剤等の組成物に用いる重合性単量体等として使用される新規化合物 N, N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド又はメタクリルアミド及びこれらの製法に関する。

<従来技術>

近年、臨床医学の発達により予防医学又は治療の状況判断として血液検査のはたす役割は極めて大きいものとなつている。このような状況にともなつて採血血液の凝固を防止する抗凝固剤の開発が盛んであり、一部市販されている。しかしながら市販品はある特定の検査にしか用いられないことと、高価という欠点を有している。又検査に用いられる器具の開発も盛んであ

り、それらの大半はガラス製のものが用いられ一部合成樹脂品が用いられている。ところが、ガラス・合成樹脂ともに血液との親和性は悪く表面で血液が凝固してしまい、この防止のためヘパリンナトリウムがコーティングされている。しかしながら、ヘパリンナトリウムは動物の腸細胞から抽出分離されるため高価であるのと、長期保存すると活性が失われるという欠点がある。

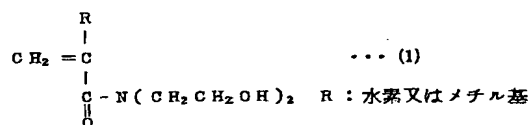
そこで安価で抗血液凝固性を有する物質の開発が望まれている。しかしながら現状ではこのような化合物はほとんどない。

<発明の目的>

本発明の目的は良好な抗血液凝固性を有する新規な化合物及びその製造法を提供するにある。

<発明の構成>

本発明は下記式



例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等いずれでもよいがその中でもメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートが好ましくメチルメタクリレート、メチルアクリレートが特に好ましい。

またアクリル酸、メタクリル酸も好ましく使用される。

また、ジエタノールアミンは試薬特級をそのまま使用できる。

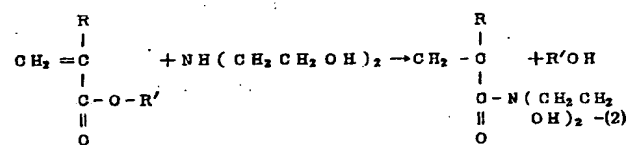
合成反応は次式により進行すると考えられる。

で示される新規化合物N,N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド又はN,N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミドであり、またその製造法である。

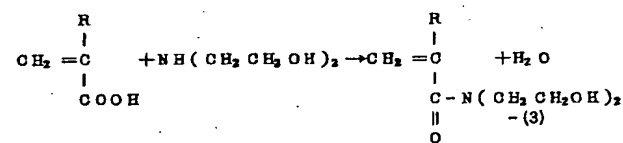
この新規化合物はこれを重合させると水、血液と親和性を有し抗血液凝固性を有する安価なヘパリンナトリウム代替組成物を得ることができる。以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の新規化合物N,N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミドもしくはメタクリルアミドは前記(1)式で示される化学構造式を有する水可溶性の無色油状物である。この化合物は、後述するような赤外線吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトルを示す。この新規化合物(1)は、アクリル酸もしくはメタクリル酸又はこれらのエステルとジエタノールアミンを反応させる方法で製造することができる。

ここで使用される(メタ)アクリル酸エステルはエステル基部分の炭素数が1~22のアルキルメタクリレート、アルキルアクリレート例



R: H, CH₃ R': CH₃, C₂H₅ 等



R: H, CH₃

ビニルモノマー1モルに対しジエタノールアミン0.5~0.9モルを反応させ生成するアルコール又は水を系外に除去することにより反応は自動的に進行する。又反応は無触媒で進み重合防止のため、ハイドロキノン等の重合禁止剤を100ppm程度添加して合成する。

該反応は①無触媒②室温付近での反応③空気中での反応というすぐれた特徴を有する。

反応式(2)、(3)より得られるモノマーは、これを重合すると抗血栓性ポリマーが得られる。

この場合、(1)式の化合物は重合性単量体としてそれ単独で使用することもできるが、他の重合性単量体と共に一成分として用いることもできる。前記(1)で示される本発明化合物の重合体又は共重合体は排水清浄剤、血液抗凝固剤、血液検査用器具の表面親水化剤として使用し得る。

次に本発明化合物の実施例を示す。

実施例 1

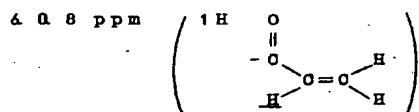
アクリル酸 7.4 g (0.1 モル) をナス型フラスコ 100 ml に加え、これに氷冷下でジエタノールアミン 10.5 g (0.1 モル) を徐々に加え 60 分間攪拌した。次いで氷冷下減圧で水を除去し無色の油状物 N,N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド 14.7 g を得た。

元素分析: $C_7H_{13}NO_3$

	C	H	N	O
計算値	52.83%	8.18%	8.81%	30.18%
実測値	52.69%	8.24%	8.91%	30.16%

赤外線吸収スペクトル

2700~3000 cm^{-1} -CH₂ の吸収



実施例 2

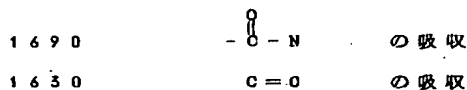
メタクリル酸 8.6 g (0.1 モル) をナス型フラスコ 100 ml に加え、これに氷冷下でジエタノールアミン 6.5 g (80% 水溶液, $NH_2, NH_2 \cdot H_2O$ 0.1M) を徐々に加え 60 分間攪拌した。次いで減圧下で水を除去し、無色の油状物 N,N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミドを得た。

元素分析: $C_8H_{15}NO_3$

	C	H	N	O
計算値	55.49%	8.67%	8.09%	27.75%
実測値	55.35%	8.72%	8.14%	27.79%

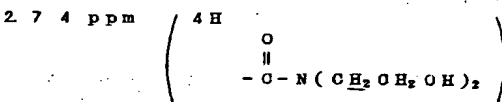
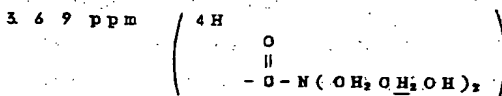
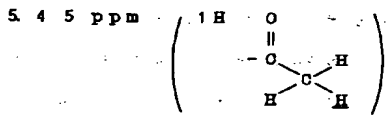
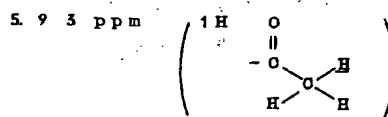
赤外線吸収スペクトル

2700~3000 cm^{-1} -CH₂, -OH₂ の吸収



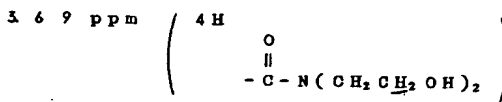
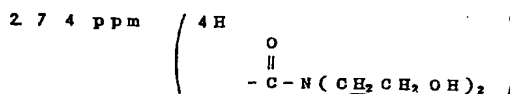
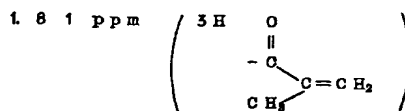
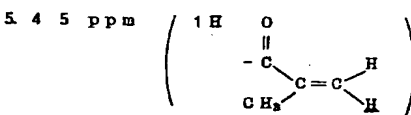
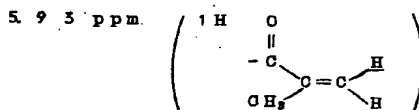
1690	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-N \\ \\ C=O \end{array}$	の吸収
1630	$C=O$	の吸収
1410~1450	-CH ₂	の吸収
1050	-OH	の吸収

核磁気共鳴スペクトル: D_2O



1410~1450	-CH ₂ , -CH ₃	の吸収
1050	-OH	の吸収

核磁気共鳴スペクトル: D_2O



実施例 3

メチルメタクリレート 100 g (1 モル) を 500 ml ナス型フラスコに入れ攪拌しながらジエタノールアミン 105 g (1 モル) を 1.0 ml / 分の割合で加え室温で反応させた。1 時間後氷冷下 10 mmHg の減圧で副生するエチルアルコールを除去したところ、目的物の収率は 97 % であった。

実施例 4

メタクリル酸 86 g (1 モル) を 500 ml ナス型フラスコに入れ攪拌しながら氷冷下ジエタノールアミン 73.5 g (0.7 モル) を 1.0 ml / 分の割合で加えて 1 時間反応させた。反応終了後氷冷下 10 mmHg 減圧下で副生する水及び未反応のメタクリル酸を除去したところ、目的物の収率は 98 % であった。

実施例 5

エチルアクリレート 100 g (1 モル) を 500 ml ナス型フラスコに入れ攪拌しながらジエタノールアミン 105 g (1 モル) を 0.9 ml / 分

の速さで加え室温で反応させた。1 時間後氷冷下 10 mmHg の減圧で副生するエチルアルコールを除去したところ目的物の収率は 94 % であった。

実施例 6

アクリル酸 21.6 g (0.3 モル) を 300 ml ナス型フラスコに入れ攪拌しながら氷冷下ジエタノールアミン 31.5 g (0.3 モル) を 1.2 ml / 分の速さで加えて 1 時間反応させた。反応終了後、氷冷下 10 mmHg 減圧下で副生する水を除去したところ目的物の収率は 95 % であった。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁理士 吉 沢 敏 夫

